

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-517568

(P2001-517568A)

(43)公表日 平成13年10月9日(2001.10.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	3 E 0 6 7
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 3 E 0 8 6
81/26		81/26	S 4 F 0 7 1
C 0 8 G 69/02		C 0 8 G 69/02	4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 J 0 0 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-512753(P2000-512753)  
(86) (22)出願日 平成10年2月17日(1998.2.17)  
(85)翻訳文提出日 平成12年3月22日(2000.3.22)  
(86)国際出願番号 PCT/US98/02991  
(87)国際公開番号 WO99/15432  
(87)国際公開日 平成11年4月1日(1999.4.1)  
(31)優先権主張番号 US9716712  
(32)優先日 平成9年9月22日(1997.9.22)  
(33)優先権主張国 世界知的所有権機関 (WO)

(71)出願人 ビービー・アモコ・コーポレーション  
アメリカ合衆国イリノイ州60601, シカゴ,  
イースト・ランドルフ・ドライブ 200  
(72)発明者 カーヒル, ボール・ジェイ  
アメリカ合衆国イリノイ州60187, ホイー  
トン, レッド・メイプル・レイン 25ウエ  
スト628  
(72)発明者 リチャードソン, ジョエル・アルバート  
アメリカ合衆国イリノイ州60565-2802,  
ネイバーヴィル, タートル・コーブ・コー  
ト 1912  
(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コポリアミド能動-受動酸素バリアー樹脂

(57)【要約】

酸素を捕そくするための組成物を開示する。これらの組成物は、50重量%を超えるポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むコポリアミドを含む。ポリアミドセグメントはポトリングおよび包装用の典型的なポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジパミドおよびポリフタルアミドに由来する。これらのコポリマーは、好ましくは反応性押出し中のエステル交換により製造され、一般に約0.5〜約12重量%のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む。本発明のコポリアミドは、積層構造体に用いた場合、類似のポリエステル構造体および類似のポリアミド構造体より高い能動および受動酸素バリアー性を与える。一連の好ましい態様においては、本発明の酸素捕そく性コポリアミドで加工した多層ボトルは約99.8重量%がポリアミドであり、他のポリアミドボトルと共にリサイクルするのに適している。

BEST AVAILABLE COPY

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 包装材料の層、ならびに主としてポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む能動酸素捕そく性コポリアミドの層を含み；コポリアミドがそのガラス転移温度より低い温度で固体として存在し、コポリアミドが周囲温度でその固体状態において酸素を捕そくすることができる、改良された酸素バリヤー積層組成物。

【請求項2】 包装材料が熱可塑性樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項3】 包装材料がポリエステル樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項4】 包装材料がポリアミド樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項5】 コポリアミドのポリアミドセグメントがポリアミド包装材料に由来する、請求項4記載の積層組成物。

【請求項6】 ポリオレフィンオリゴマーセグメントがコポリマーの約0.5～約12重量%を構成する、請求項1記載の積層組成物。

【請求項7】 ポリオレフィンオリゴマーが、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル)1-ペンテン、ポリブタジエンおよびその混合物よりなる群から選択される、請求項1記載の積層組成物。

【請求項8】 ポリオレフィンオリゴマーが約1000～3000の分子量を有する、請求項1記載の積層組成物。

【請求項9】 パッケージ壁内に配置された請求項1記載の積層組成物を含むパッケージ壁を含む、包装用品。

【請求項10】 パッケージ壁内に配置された請求項1記載の積層組成物を含むパッケージ壁を含む適切な包装用品内に酸素感受性物質を包装することを含む、酸素感受性物質の有効保存寿命を延長する方法。

【請求項11】 (A) 主としてポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むコポリアミド、ならびに (B) コポリアミドの重量に対し約10～2000PPMの範囲で存在する遷移金属触媒を含み；コポリアミドが周囲温度で固体状態において酸素を捕そくすることが

できる、酸素捕そく性組成物。

【請求項12】 遷移金属触媒がコバルトである、請求項11記載の酸素捕そく性組成物。

【請求項13】 コバルト源がオクタン酸コバルトである、請求項12記載の酸素捕そく性組成物。

【請求項14】 さらに光活性材料を含み、これが照射により十分に活性化された後、コポリアミドの酸素捕そく性を高める、請求項11記載の酸素捕そく性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

政府資金提供研究に関する記載

(適用されず)

発明の分野

本発明は一般に、酸素感受性物質、特に食品 (comestible products) を包装するための組成物および方法に関する。本発明は、改良された受動酸素バリアー性を持ち、かつ能動酸素捕そく性 (active oxygen scavenger properties) をも備えた、酸素バリアー材料を目的とする。本発明の能動酸素捕そく材は縮合コポリマー物質であり、ボトルや包装に使用でき、周囲温度で固体状態において、与えられた環境内の酸素または環境からの酸素の量を消費、枯渇または減少させることができる。プラスチックボトルその他の包装用品およびフィルムに加工できる配合物を開示する。

## 【0002】

発明の背景

プラスチック材料は、それらの材料のデザイン融通性のため、また包装業界で慣用される各種のサイズや形状に加工できるため、包装業界に著しく進出し続けている。プラスチック材料をフィルム、トレイ、ボトル、カップ、ボウル、被覆およびライナー中に配置することは、包装業界では既に一般に行われている。プラスチック材料は無限のデザイン融通性により多数の利点を包装業界に与えるが、適切な製品保存寿命を保証するために大気ガス（主に酸素）に対するバリアー性が必要であるという状況において、プラスチック材料の有用性は依然として阻まれている。ガラスや鋼など従来の包装材料と比較すると、プラスチックはバリアー性に劣り、このため大気ガス暴露期間が長い場合は特に、大気ガスに対し感受性である包装用品におけるプラスチック使用の許容性が制限される。包装業界では、プラスチックがもつデザイン融通性を備え、同時にガラスや鋼がもつバリアー性を備えた包装材料を求め続けている。

## 【0003】

包装業界では、ガラス、鋼およびアルミニウムがもつバリアー性には匹敵しな

いが、それに近い改良されたバリアー性をもつ容器の開発により、プラスチック容器のバリアー性を改良する技術が開発された。きわめて広い範囲で、ポリエチレンテレフタレート（PET）およびこれに類する包装用ポリエステルが、PETボトルの透明度および剛性からみて特に瓶詰め用として広く受け入れられた。PETはガラス容器の使用を犠牲にして、瓶詰めや包装などの用途に著しく進出した。ただし、主にバリアー性に対する要望が適度な用途においてである。著しい例は、ソフトドリンクボトルにPETを用いたものである。しかしPETのバリアー性により、酸素感受性製品の包装におけるその使用は制限される。

#### 【0004】

ポリアミドが類似のポリエステル系包装用構造体と比較して優れた受動酸素バリアー性をもつことは、包装業界で一般に認められている。有用な受動酸素バリアー性ポリマーは、他の樹脂への透過性と比較してそれへの酸素透過を遅延させる能力を示すものである。さらにMXD-6として知られるポリアミドはある程度の能動酸素バリアー能をもつと報告された。MXD-6はポリ（*m*-キシレンアジパミド）であり、等モル量の2成分（1）*m*-キシレンジアミンと（2）アジピン酸から製造されるポリアミドである。能動酸素バリアー樹脂は、包装を通過しようとする酸素を妨げて捕そくできる（酸素との化学反応を行うことにより）物質である。この方法は、包装または充填に際し酸素が故意でなく導入された可能性のある包装空洞（cavity）内から、望ましくない酸素を排除する機会をも与える。物質が酸素を消費し、または酸素と反応する酸素バリアー性を付与するこの方法は、“能動酸素バリアー”として知られ、受動的方法で製品を酸素からハーメチックシールしようとする受動酸素バリアーとは異なる概念である。

#### 【0005】

MXD-6（約4重量%）をPET（約96重量%）とブレンドすると、得られるブレンドは類似の非改質PET構造体の約70%酸素透過性である。おそらく、非改質PETと比較したこの30%の改良が、このブレンドの受動バリアー性の改良に寄与しているのであろう。このブレンドに酸化触媒を添加すると（たとえばブレンドの重量に対し約50～200PPMのコバルト）、ブレンドの能

動酸素捕そく性が高まる。このブレンドの $O_2$ 透過性は、これらの条件下ではブレンドの能動 $O_2$ 捕そく能が枯渇するまで低下する。このブレンドにより達成されるバリアー性は、損害の比較的少ない包装要件にのみ、そしてブレンドをきわめて多量使用する場合にのみ、適している。しかしMXD-6はかなり高価なポリアミドであり、このブレンドをパッケージに多量に用いるとそのような包装品の経済的存続性を損なうことになる。より低価格で、より一般的なポリアミド、たとえば周知のポリ（ヘキサメチレンアジパミド）はポリアミドがもつ改良された受動バリアー性を備えているが、能動バリアー能はない。要望されているのは、妥当な原価で製造でき、かつ酸素感受性製品に6カ月ないし2年の目標保存寿命の可能性を与えるのに十分な酸素捕そく性およびバリアー性をもつ、酸素バリアーポリアミドをベースとするポリアミド系能動-受動酸素バリアー樹脂である。本発明はこのような要望に対処する。

#### 【0006】

##### 発明の概要および先行技術の概説

1996年9月23日に出願された同一出願人による出願中の米国特許出願第08/717,370号に、特定の炭化水素、たとえばポリオレフィン（特にポリジエン）がブロックコポリエステルポリマー中にポリオレフィンオリゴマーブロックとして少量存在すると、このポリオレフィンオリゴマーブロックの不存在下では能動酸素捕そく能を全く示さなかった包装用ポリエステルに実質的な能動酸素捕そく能が付加されることが開示された。上記出願の酸素捕そく性コポリエステルは、主に包装用ポリエステルセグメントからなり、意図する包装用途に要求される酸素捕そく能を与える酸素捕そく量のみのポリオレフィンオリゴマーセグメントが存在する。米国特許出願第08/717,370号のコポリエステルは、一般に約0.5～12重量%がポリオレフィンオリゴマーセグメントであり、残りはポリエステルセグメントを含む。特に好ましい態様は、約4重量%がポリオレフィンオリゴマーセグメント、残りがポリエステルセグメントのコポリエステルであった。低い重量%のポリオレフィンオリゴマーを含むそのようなブロックコポリエステルは、ポリエステルセグメントが由来する非改質ポリエステルにきわめて類似する特性（たとえば融点、粘度および透明度）をもつ。特に、1

動酸素捕そく性が高まる。このブレンドのO<sub>2</sub>透過性は、これらの条件下ではブレンドの能動O<sub>2</sub>捕そく能が枯渇するまで低下する。このブレンドにより達成されるバリアー性は、損害の比較的少ない包装要件にのみ、そしてブレンドをきわめて多量使用する場合にのみ、適している。しかしMXD-6はかなり高価なポリアミドであり、このブレンドをパッケージに多量に用いるとそのような包装品の経済的存続性を損なうことになる。より低価格で、より一般的なポリアミド、たとえば周知のポリ（ヘキサメチレンアジバミド）はポリアミドがもつ改良された受動バリアー性を備えているが、能動バリアー能はない。要望されているのは、妥当な原価で製造でき、かつ酸素感受性製品に6カ月ないし2年の目標保存寿命の可能性を与えるのに十分な酸素捕そく性およびバリアー性をもつ、酸素バリアーポリアミドをベースとするポリアミド系能動-受動酸素バリアー樹脂である。本発明はこのような要望に対処する。

#### 【0006】

##### 発明の概要および先行技術の概説

1996年9月23日に出願された同一出願人による出願中の米国特許出願第08/717,370号に、特定の炭化水素、たとえばポリオレフィン（特にポリジエン）がブロックコポリエステルポリマー中にポリオレフィンオリゴマーブロックとして少量存在すると、このポリオレフィンオリゴマーブロックの不存在下では能動酸素捕そく能を全く示さなかった包装用ポリエステルに実質的な能動酸素捕そく能が付加されることが開示された。上記出願の酸素捕そく性コポリエステルは、主に包装用ポリエステルセグメントからなり、意図する包装用途に要求される酸素捕そく能を与える酸素捕そく量のみのポリオレフィンオリゴマーセグメントが存在する。米国特許出願第08/717,370号のコポリエステルは、一般に約0.5～12重量%がポリオレフィンオリゴマーセグメントであり、残りはポリエステルセグメントを含む。特に好ましい態様は、約4重量%がポリオレフィンオリゴマーセグメント、残りがポリエステルセグメントのコポリエステルであった。低い重量%のポリオレフィンオリゴマーを含むそのようなブロックコポリエステルは、ポリエステルセグメントが由来する非改質ポリエステルにきわめて類似する特性（たとえば融点、粘度および透明度）をもつ。特に、1

層または数層の非改質ポリエステルおよび1層または数層の前記の酸素捕そく性ブロックコポリエステルをもつ積層パッケージおよびボトルの層は自己接着性であり、包装用品はモノリシック（積層品でない）構造体のように見えた。

#### 【0007】

本発明に関し本発明者らは、この概説を拡張し、高性能酸素捕そく性ポリオレフィンオリゴマーセグメントをポリアミドに装入して、主としてポリアミドセグメントおよび酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むブロックコポリアミドを含むコポリアミドを形成した。米国特許出願第08/717,370号に開示されたコポリエステルの場合と同様に、本発明のコポリアミドはポリアミドセグメントが由来するポリアミドにきわめて類似する特性をもつ。このようなポリアミドの代表的用途には、ポリアミドの外層および内層ならびにコポリアミドの中間層（コポリアミドのポリアミドセグメントは内層および／または外層のポリアミドに由来し、酸素捕そく性セグメントはポリオレフィンオリゴマーを含む）をもつ包装用フィルムまたはボトル壁などの積層構造体が含まれる。この配列様式は、非改質ポリアミド層の特性にきわめて類似する特性をコポリアミド層に与えるのに役立ち、これが積層構造体に関する本発明の重要な概念である。しかし本発明の主な概念は、非改質ポリアミドにきわめて類似する特性をコポリアミドに残しつつ、効率の高い酸素捕そく性ポリオレフィンオリゴマーセグメントをポリアミドに導入することである。本発明コポリアミドの高い能動酸素捕そく能は、ポリオレフィンオリゴマーセグメントの能動酸素捕そく能に由来する。前記のように、ポリアミド自体はポリエステルと比較して一般に優れた受動酸素バリアー性をもつと考えられる。したがって本発明の他の重要な概念は、非改質ポリエステル単独または非改質ポリアミド単独と比較して優れた受動バリアー性と能動酸素捕そく能の組合わせである。

#### 【0008】

能動酸素バリアー樹脂は、包装を通過しようとする酸素を妨げて捕そくできる（酸素との化学反応を行うことにより）物質である。能動酸素捕そく法は、包装または充填に際し酸素が故意でなく導入された可能性のある包装空洞内から望ましくない酸素（しばしばヘッドスペース酸素と呼ばれる）を排除する機会をも与



える。物質が酸素を消費し、または酸素と反応する酸素バリアー性を付与する方法は、“能動酸素バリアー”として知られ、受動的方法で製品を酸素から物理的にシールしようとする受動酸素バリアーとは異なる概念である。包装空洞内から望ましくない酸素（包装に際し故意でなく導入されたもの）を排除することができるのは、能動酸素捕そく体のみである。したがって能動酸素捕そくは、パッケージ壁に取り込まれた物質が消費されることを意味する。この物質は次第に消費されるので、能動酸素捕そく能は最終的には枯渇するか、または少なくとも減少する。しかし、この能動酸素捕そく部分の最終的枯渇は、包装製品に要求される無酸素保存寿命（一般に1年以下）が十分に経過した後によりよく起きるように調節できる。

#### 【0009】

米国特許第5,021,515号（CMB特許）には、CMBのOxBar酸素捕そく系が開示されている。CMB特許は、能動酸素捕そく部分としてのポリアミド（ポリエステルとブレンドしたもの）の使用を目的とする。CMB特許には、PETなどボトル用ポリエステルとブレンドしたポリアミドの使用が開示され、これはさらに遷移金属などの触媒の存在を必要とする。そのようなブレンドは、次いで単層または多層のパッケージまたはボトル壁に少なくとも1層が含まれるように配置される。CMB特許によれば、ブレンド中のポリアミドがブレンドの能動酸素捕そく能に寄与する部分である。CMB特許の好ましい態様においては、96重量%のPETをしばしばMXD-6と呼ばれるポリアミド4重量%とブレンドする。MXD-6は、等モル量の2成分（1）m-キシレンジアミンと（2）アジピン酸から製造されるポリアミドである。PET/MXD-6ブレンドは一般に、能動酸素捕そく機能を触媒する作用をもつコバルト約200PPMの存在下に配置される。

#### 【0010】

本発明は、主としてポリアミドセグメントおよび酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む、固体状態で酸素を捕そくできるコポリアミドの使用に関する。本発明のコポリアミドは、一般に遷移金属などの触媒の存在下に配置され、単層または多層のパッケージまたはボトルの少なくとも1層を構成す

る。本発明とCMB特許の重要な相異には下記の点が含まれる：(1) 本発明は主としてポリアミドセグメントを含むコポリアミドに関するものであり、一方CMB特許は主としてポリエステルである、ポリエステル／ポリアミドブレンドを開示する（CMB特許はポリオレフィンの使用を全く開示していない）、(2) 本発明のコポリアミドにおいてはポリオレフィンオリゴマーセグメントが酸素と反応して捕そくする部分であり、これに対しCMB特許ではポリアミドが酸素と反応して捕そくする、(3) 本発明のコポリアミドの酸素捕そく能は、PET／MXD-6ブレンドのものより実質的に大きい、(4) 本発明のコポリアミドは一般にポリアミドベースのパッケージおよびボトルに用いられ、これに対しPET／MXD-6ブレンドはポリエステル（PET）ベースのパッケージおよびボトルを目標とする。

#### 【0011】

##### 好ましい態様の詳細な説明

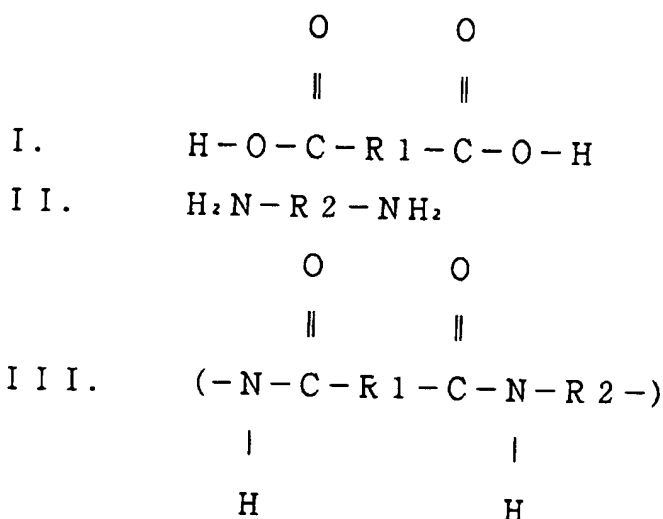
前記のように、ポリアミドは全般に、類似のポリエステル系包装用構造体と比較して優れた受動酸素バリアー性をもつ。これは、MXD-6のようなより新型でかなり高価なポリアミドと同様に、ポリ（ヘキサメチレンアジパミド）のように比較的安価な周知のポリアミドについても言える。プラスチックボトルその他の包装用品の加工に用いるポリアミドは、本発明に開示する酸素捕そく性コポリアミド中のポリアミドセグメントが由来するものと同じポリアミドであってよい。式Iと式IIに示した2種の別個の化学物質モノマーを互いに重合させて（一般に等モル基準で、適切な触媒の存在下に）式IIIに示した反復ポリアミド単位を形成することによりポリアミドを製造するのは、当技術分野で周知である。

#### 【0012】

式Iのジカルボン酸モノマー中のR1は、任意の置換または非置換有機2価の基であり、芳香族、脂肪族、脂環式またはその混合物であってよい。式IIのジアミンモノマー中のR2は、任意の置換または非置換有機2価の基であり、芳香族、脂肪族、脂環式またはその混合物であってよい。場合により、R1およびR2（両方、それぞれ、および／または独立して）はオレフィン性不飽和を含んでもよい。そのような不飽和種が存在する場合、それらも本発明の範囲に含まれる

ものとする。さらに、式 I および式 II に示した種の他の形を用いても式 III に示したものと本質的に同じポリアミドが得られることは、当業者に自明であろう。たとえば式 I のジ酸のモノもしくはジ酸ハロゲン化物誘導体またはモノもしくはジエステル誘導体も、(重合後に) 式 III に示したものと本質的に同じポリアミドを与えるであろう。同様に、式 II のジアミン種に示した4つの水素の一部または全部を置換しても、(重合後に) 式 III に示したものと本質的に同じポリアミドを与えるであろう。

## 【0013】



より詳細には、本発明に用いるのに適した好ましいポリアミド樹脂には、線状ポリアミド、たとえば式 I のジカルボン酸成分が、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、各種ナフタレンジカルボン酸などの脂肪族ジ酸を含むリスト、およびこのリストの混合物から選択されるものが含まれる。好ましい式 II のジアミンには、ポリアルキレンジアミン、たとえばヘキサメチレンジアミン、芳香族ジアミン、たとえばキシレンジアミン、およびこれらの混合物が含まれる。

## 【0014】

前記成分から製造されるポリアミドは当技術分野で周知であり、式 I のジカルボン酸 (または適切な誘導体) と式 II のジアミン (または適切な誘導体) を重合反応させることにより製造できる。多くの場合、本発明に用いるのに適したポリアミドは種々の業者から購入できる。たとえばアモコ・ケミカル・カンパニー

から得られるアモデル (A model、登録商標) 系列のポリアミド、およびデュポンから得られるザイテル (Zytel、登録商標) 系列のポリアミド。特定の態様においては、本発明はポリアミド供給原料の一部または全部としてリサイクルポリアミドを用いることも考慮される。

#### 【0015】

本発明に用いるのに適した他のポリアミドには、分枝鎖ポリアミドが含まれる。これらの分枝鎖種は、主に2官能性カルボン酸タイプのモノマーを、2以上の官能基をもつ若干のカルボン酸モノマーと一緒に用い、これらの酸をポリアミンと重合させることにより製造できる。あるいは分枝鎖種は、主にジアミンモノマーを、2以上のアミン基をもつ若干のポリアミンと一緒に用い、これらのポリアミンを多官能性酸モノマーと重合させることにより製造できる。2以上の官能基をもつ酸の例には、トリメリット酸およびポリメリット酸（またはそれらの酸無水物）が含まれる。

#### 【0016】

式Iのモノマーと式IIのモノマーを反応させて式IIIの反復構造を得る場合、このタイプの重合は重縮合または縮重合として知られる。文献“GLOSSARY OF CHEMICAL TERMS”, C. A. HampelおよびG. G. Hawley, フォン・ノストランド, 1976, p. 67に、縮重合の定義が示されている。この参考文献によれば、縮合ポリマーは2種の有機分子の反応により製造される線状または三次元の高分子であり、通常は副生物として水またはアルコールが形成される。この反応は、高分子が形成されるまで反復し、すなわち多工程である。これらの反復工程は重縮合として知られる。縮合ポリマーとして挙げられる例には、ポリエステルおよびポリアミドが含まれる。1929年、Carothers (W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 51, 2548 (1929)) は、2つの広範囲のポリマー分類間に全般的に有用な識別法を提唱した。Carothersの分類の一方は縮合ポリマーであり、この場合ポリマー中の構造（反復）単位の分子式に、それが形成された（または化学的手段でそれに分解できる）モノマー中に存在していたある原子が欠如している。Carothersの分類の他方は付加ポリマーであり、

その場合ポリマー中の構造（反復）単位の分子式は、ポリマーが由来するモノマーの分子式と一致する。本発明において重要なポリマーおよびコポリマーは、それらの重合特性から、また形成モノマーの式と対比したポリマー中の反復単位の式からみて、Carothersが縮合ポリマーと考えたものである。本発明の1態様においては、主としてポリアミドセグメントおよび要求される酸素捕そく能を与えるのに有効な量の酸素捕そく性炭化水素セグメントを含む、新規な縮合コポリマーが開示される。後にさらに詳細に説明するように、本発明の縮合コポリマーのこれらの炭化水素セグメントは、実際には付加ポリマーのオリゴマーである。

#### 【0017】

もちろん本発明者らは、コポリアミドに取り込ませることができ、かつ包装用ポリアミドおよびそれに由来するコポリマー用セグメントの顕著な特色や特性に有害な影響を与えることなく必要な酸素捕そく能をもたらし、適切な炭化水素セグメントを評価および選択することに注目する必要があった。本発明者らは、炭化水素、たとえばポリオレフィン（特にポリジエン）はコポリエステル中にブロックとして付加すると良好な酸素捕そく能を与えることを認識し、確立した。本明細書の実施例の部で証明するように、コポリアミド中のポリオレフィンセグメントはポリオレフィンオリゴマーブロックをもつコポリエステルにみられたのと同様にポリアミドに能動酸素捕そく能を付加することが、さらに分析および実験で確認された。概してポリアミドの酸素捕そく能は、一般に100～10,000の分子量をもつ低分子量ポリオレフィンオリゴマーを用いた場合に最良であった。特に好ましいのは、1000～3000の分子量をもつ低分子量ポリオレフィンオリゴマーである。酸素捕そく性コポリアミド中に炭化水素セグメントとして用いるのに好ましいポリオレフィンオリゴマーは、ポリプロピレン、ポリ（4-メチル）1-ペンテンおよびポリブタジエンである。炭化水素材料そのものではないが、ポリプロピレンオキシドグリコールオリゴマーも有用な酸素捕そく物質の可能性があることが確認された。これらのうちポリブタジエンオリゴマーが特に好ましい。これは高い酸素捕そく効力を持ち、かつ本発明の好ましい方法で本発明の酸素捕そく性コポリアミドを製造するのに必要な形で市販されているか

らである。

#### 【0018】

前記のように、ポリオレフィンオリゴマーセグメントは目的とする酸素捕そく能を与えるのに必要な程度だけ本発明のコポリアミド中に存在すればよい。ポリオレフィンオリゴマーセグメントを必要レベルだけに維持する理由のひとつは、コポリアミドを可能な限りポリアミドホモポリマーと類似したものに維持するという目的を満たすためである。実際、コポリアミドの重量に対し約0.5～約12重量%のポリオレフィンオリゴマーセグメントの存在が一般的な使用範囲の重量%であることが認められた。コポリアミドの重量に対し約2～約8重量%のポリオレフィンオリゴマーセグメントの存在が好ましい。特に好ましいのは、コポリアミドの重量に対し約2～約6重量%のポリオレフィンオリゴマーセグメントの存在である。

#### 【0019】

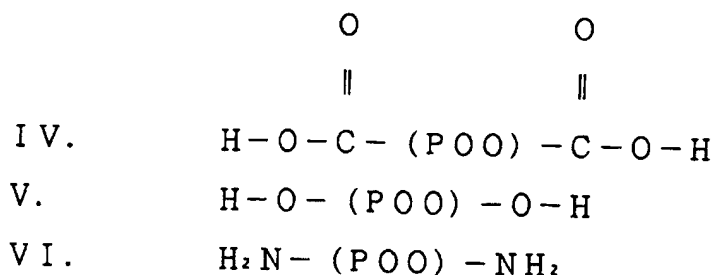
本発明のコポリアミドは、約0～約60℃の周囲温度でガラス質固体状態において酸素を吸収する能力をもつ。コポリアミドのこの機能性範囲は、これらの組成物のガラス転移温度( $T_g$ )より低い。この挙動は、先行技術の酸素捕そく材に対し著しく対照的である：これは室温で（またはより低温ですら）酸素を吸収するが、この温度はまだ $T_g$ より高い。 $T_g$ より高温（材料がもはや固体でない）ではガス透過性が大幅に高まり、したがってそのような捕そく材の捕そく有用性が無効になることは、十分に理解されている。特に被酸化性金属／電解質配合物と比較した本発明のコポリマーがもつ他の主な利点は、それらが水または湿気の不存在下で（湿気または水の存在下と同様に）酸素を捕そくすることである。これにより、本発明の酸素捕そく性コポリマーはエレクトロニクス部品、乾燥スナック食品、医療用具などの乾燥した材料の包装に使用できる。乾燥環境で酸素を捕そくするこの能力により、本発明の酸素捕そく性コポリマーは、水または少なくとも湿潤環境の存在を必要とする多くの先行技術捕そく材とさらに区別される。

#### 【0020】

前記に開示した酸素捕そく性コポリアミドの製造は一般に、コポリアミド中に

セグメントとして取り込むべき捕そく性ポリオレフィンオリゴマー中の少なくとも1つまたはより多くの（好ましくは、より多くの）利用可能な末端部位に、官能基を付加する工程を含む。付加する官能基は、重縮合反応を行うことができ、かつポリマーに取り込まれたとき重縮合結合を形成できる部分でなければならない。ポリオレフィンオリゴマー中に架橋または分枝がある場合、官能化に利用できる末端部位が2より多くありうることは理解されるであろう。2または多官能性を意図する場合、それは一般に複数の同一官能基、たとえばポリオレフィンオリゴマー分子の複数の末端部位に付加した全ヒドロキシ、全カルボキシまたは全アミノであろう。ポリオレフィンオリゴマー分子の複数の末端部位に、異なる、ただし化学適合性の末端官能基が存在する場合でも本発明を実施できることは、当業者に認識されるであろう。前記のように、唯一の要件は末端官能基が重縮合反応を行えなければならないということである。限定ではないが、末端官能基のリストにはヒドロキシ、カルボン酸、カルボン酸無水物、アルコール、アルコキシ、フェノキシ、アミンおよびエポキシが含まれる。好ましい末端官能基は、ヒドロキシ、カルボン酸およびアミノである。既に適切に末端官能化されてその形で市販されているポリオレフィンオリゴマーを用いることにより、製造に際しこの工程を避けうるのは自明であろう。これに関し、本発明者らによればヒドロキシ末端官能基が特に好ましい。本発明の酸素捕そく性コポリアミドに取り込ませるのに適したヒドロキシ末端基付きポリオレフィンオリゴマーは市販されており、好ましい特性を与えるからである。式IV、VおよびVIで表される化合物種を考慮することにより、本発明をさらに理解できる。

【0021】



式IV、VおよびVIにおいて、(POO)は2価のポリオレフィンオリゴマー部分を表す。式IV、VおよびVIは2官能性を示すが、(POO)が単に1官

能化されていてもよく、あるいは(POO)の架橋または分枝により2より多い末端官能化部位がある場合は2より多く官能化されてもよい。式IVにおいて(POO)はジカルボキシ末端基付きである。式Vにおいて(POO)はジヒドロキシ末端基付き、式VIにおいて(POO)はジアミノ末端基付きである。式IV、VおよびVIはこれらの種について水素形を示すが、各式IV、VおよびVIにおいて1個ないし全部の水素をアルキル、シクロアルキル、フェニルなどの有機基で置換してもなお、本発明の酸素捕そく性コポリアミドの製造に際し同じ目的に使用できることは、当業者に理解されるであろう。式IV、VおよびVIの置換形の種を用いると、コポリマーの形成中に種々の副生物が生成するだけである。前記のように、本発明は(POO)当たり1個のみの官能基または(POO)当たり2より多い官能基についても実施できる。式IV、VおよびVIには2官能性を示すが、これは可能な多数の官能性レベルのひとつを表す。これらの官能性末端基付き種の形成方法は、本発明の開示にとって重要ではない。市販の形の式V(特に好ましい)には、アルフ・アットケム製品R2OLMおよびR45HT $\alpha$ ,  $\omega$ -ポリブタジエンジオールが含まれる。

#### 【0022】

式IおよびIVに示した種が化学的に類似するのは容易に認められる。重縮合は末端基の反応により行われるので、主としてポリアミドセグメントと若干のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む共重縮合物を形成できる。この組成物をより容易に理解するためには、目的量の式IVの種を当量(モル基準)の式Iの種の代わりに用いればポリアミドセグメントとポリオレフィンオリゴマーセグメントの両方をもつ共重縮合物が得られることを考えるのが有用であろう。前記のように、若干のセグメントが付加ポリマー(実際にはオリゴマー)からなる異例の特色をもつこのコポリマーは、真の共重縮合物である。同様に式IIの種と式VIの種の類似性も容易に分かる。目的量の式VIの種を当モル量の式IIの種の代わりに用いると、共重縮合物が得られる。これら2タイプのセグメント置換について共重縮合物を形成する重縮合反応の性質は、真の、すなわち非改質ポリアミドの形成についてみられるものに類似するであろう。形成される副生物も類似すると予想される。式Vの種はジヒドロキシ末端である。目的量のこれらの



種を当量の式IIの種の代わりに用いると、わずかに異なるタイプのコポリマーが製造される。この方法で製造すると、ポリオレフィンオリゴマーセグメント付近の結合がポリエステル結合である縮合コポリマーが形成される。後に示すように、これらは非ポリアミド結合のごく小さな%を占めるにすぎない。生成した若干のポリエステル結合をもつ共重縮合物は、セグメント間に100%ポリアミド結合をもつように製造した本発明の共重縮合物と同様に本発明の目的に適する。重要なことは、酸素捕そく能をもつポリオレフィンオリゴマーがセグメントとして共重縮合物中に装入され、これにより当初の包装/ボトリング用ポリアミドがもつ顕著な特色を実質的にすべて保持しながら、形成された生成物に酸素捕そく能が付与されることである。目的ポリオレフィンオリゴマーを本発明に開示する低レベルで用いて重縮合物に導入するこれらの技術は、共重縮合物全体に酸素捕そく部分を分布させるためのきわめて正確かつ有効な手段を提供する。前駆ポリアミドの特性を維持しながら共重縮合物中に酸素捕そく部分を均一に分布させるのが本発明の重要な特色であり、これにより本発明の酸素捕そく性共重縮合物はさらに先行技術と区別される。非官能化ポリオレフィンオリゴマーとポリアミドの物理的ブレンドの調製により酸素捕そく性材料を得る試みでは、一般に包装に有用でない非剛性エマルションが生成する。しかし、官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーをポリアミド溶融のために200℃より高い温度で混合またはブレンドすると、エステル交換により本発明の共重縮合物が少なくともある程度は形成されるであろう。したがって官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーとポリアミドのブレンドおよび混合物と表示した場合でも、これらは本発明の範囲に含まれる。ポリアミド溶融温度でのブレンドおよび混合操作により本発明の共重縮合物組成物が生成するからである。

#### 【0023】

好ましいポリオレフィンオリゴマー出発物質は、分子量約100~10,000のジヒドロキシ末端基付き(POO)種である。特に好ましいポリオレフィンオリゴマー出発物質は、分子量約1,000~3,000のジヒドロキシ末端基付きポリブタジエン(PBD)種である。好ましい分子量範囲のPBDを用いて形成されるコポリマーは、一般に約100~130℃の単一T<sub>g</sub>。(示差走査熱量

測定により測定)をもち、 $T_g$ より低い温度で酸素を吸収する能力をもつ。単一 $T_g$ コポリマーが好ましいが、多重 $T_g$ コポリマーも最低ガラス転移温度が包装に用いる温度より高い限り使用できることは当業者に理解されるであろう。包装に用いる温度より高い $T_g$ をもつことの利点は、容器剛性を伴うデザイン融通性が得られることである。容器剛性は壁厚によっても調節でき、前記コポリマーの厚み低下(down gauging)によって柔軟なフィルムを得ることができるのは、十分に理解されている。

#### 【0024】

本発明の目的のひとつは、主としてポリアミドセグメントおよび酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含み、それらのガラス転移温度より低い周囲温度で酸素を吸収しうるコポリアミドを製造することである。これは、コポリマーが固体として酸素を捕そくすることを意味する。ガラス転移温度より高い温度で捕そく材として用いられる多数の先行技術による酸素捕そく材(すなわち固体でない)と本発明のコポリマーを区別するのは、この特色である。固体である捕そく材がもつ多数の利点は当業者に自明であろう。これには、全体をコポリマーで作成してもなお周囲温度でその形態を維持するフィルムまたは容器が得られることが含まれる。本発明について、周囲温度とは約0～約30℃の一般的な貯蔵温度を意味する。高温充填用途に耐えるためには、この周囲温度は約0～約60℃であろう。本発明のコポリマーは約0～約60℃の周囲温度範囲ですら長期間にわたって固体として存在する。

#### 【0025】

本発明のコポリアミドは、ポリアミドの製造に慣用される直接連続および/またはバッチ反応法を含めて任意の形の重縮合法を用いて製造できる。この方法における唯一の相異は、たとえば50モル%の式Iの種および50モル%の式IIの種を用いる代わりに、式IV、VおよびVIの種のうち少なくとも1種を若干含有させ、対応するモル量の式Iまたは式IIの種を重合プロセスから差し引くことである。あるいはポリアミドをとり、これと官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーを押出機中で成分の加熱によりさらに重合させて溶融均質化を行うことにより、共重縮合物を製造できる。押出機の加熱は真空または非真空条件下

で行うことができる。当業者はこの形態の製造を反応性押出しとして認識するであろう。そのような反応性押出し法では重縮合が起き、生成物の一部または全部が、個々の出発成分の単純な溶融ブレンドではなく、出発ポリアミドセグメントとポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むコポリマーである。上記の反応性押出し法は、本発明の共重縮合物を製造するのに好ましい方法である。

【0026】

直接重縮合法では、目的量の官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーをほぼ当量の修飾されていない縮合ポリマーモノマーのひとつの代わりに用いると、高分子量コポリマーが得られる。この場合、目的量の官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーを当モル量のポリアミドモノマーのひとつと交換できる。直接重縮合の場合、得られるコポリマーが意図する最終用途に要求される捕そく能や透明度など目的とする最終状態特性を示す限り、酸素を吸収する官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーの量は広範囲に変更できる。包装用品に取り込ませる前に製造する場合、一般に貯蔵に際し不活性環境で共重縮合物を保持する必要がある。大部分の場合、共重縮合物の酸素捕そく能は、それらが形成されて酸素暴露誘導期間が経過すると直ちに生じる。酸素（または空気）に長期間暴露したままにすると、酸素捕そく能は著しく低下する可能性がある。さらに、酸素の存在下で長期間、高温暴露すると、包装用品にした場合にコポリマーの酸素吸収能がさらに低下し、過度であれば熱分解や破損の可能性をもたらす。コポリマーを包装用品に変換する前の早期の酸素捕そく能喪失は、不活性環境内での貯蔵または適切な安定剤の添加により制御できる。

【0027】

本発明の共重縮合物は任意の適切な方法で製造できるが、本発明の共重縮合物を製造するのに好ましい方法は前記に簡単に述べた反応性押出し法によるものである。これについては後記および本明細書の実施例の部に、より詳細に述べる。反応性押出し法の一部として、単独で、または加工工程と組み合わせて、押出機内の出発ポリアミドを不活性雰囲気（好ましくは窒素ブランケットにより得られるもの）下に保持する。官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーを別個に押出機へ運び、そして押出機混合帯域に導入する。押出機へのポリアミド導入速度

は、ポリアミドを十分に溶融させ、それを官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーと反応させてエステル交換によりコポリマーを製造するのに十分な滞留時間が得られるように調節される。好ましい滞留時間は、約260～300℃の好ましい温度範囲で約3～約5分である。官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーを押出機の別個の口から導入する。ポリオレフィンオリゴマーの導入速度は、目的とする酸素捕そく能を達成するのに必要な量のポリオレフィンオリゴマーセグメントが共重縮合物中に得られるように調節される。ポリオレフィンオリゴマーセグメントの一般的な量は、生成する共重縮合物の全重量に対し約0.5～約12重量%である。変換（エステル交換／アミド交換）を助ける触媒、たとえばカルボン酸遷移金属塩を、押出機内の混合物の10～300PPMの範囲で押出機中に用いてもよい。カルボン酸コバルトが好ましいエステル交換触媒であり、特に好ましいのはオクタン酸コバルトである。これは反応を迅速に進行させ、かつ妥当な価格で、そのまま使用できる濃度のものが市販されているからである。前記のように、押出機中、260～300℃の温度で約3～5分間、エステル交換反応を進行させた。これらの条件下で、官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマーはエステル交換によりポリアミドとコポリマーを形成する。理解しやすくするために、エステル交換は、官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマー種が出発ポリアミド中に当初存在していた最初のポリアミドモノマーの一部と置換する反応であると考えることができる。その機構に関係なく、単一および多官能性末端基付きポリオレフィンオリゴマー種についてコポリマーが形成される。

#### 【0028】

反応性押出し法により製造し、ペレットを形成して貯蔵する場合、包装用品に加工する前に乾燥させる必要性を最小限にするために、コポリマーの水分取込み量を制御することがきわめて望ましい。水分取込みの制御は、2工程法で達成できる。まず、米国特許第5,536,793号に開示されるように、コポリマー押出品をペレットに細断する前に非水性浸漬冷却法により冷却することができる。この方法で低水分ペレットを製造できる。次いで、このペレットを貯蔵のために防湿容器（たとえば缶）内にそのまま密封する。

#### 【0029】

ペレットを貯蔵から直接に、包装業界で慣用される後続の溶融加工工程、たとえば押出し吹込み成形、フィルムキャスティング、シート押出し、射出成形、溶融被覆などに使用できる。乾燥させる必要がある場合、真空オープン内または窒素ブランケット保護した乾燥オープン内でペレットを乾燥させるのが望ましい。

#### 【0030】

酸素捕そく材としてのコポリマーの有用性の損失を最小限にするために、包装用品製造に用いる溶融加工工程でコポリマーを製造することができる。これは加工プロセスの融通性に依存し、一般に成形品またはシートの押出しのような押出しタイプのプロセスに好ましい。後に説明するように、本発明のコポリマーはボトルまたはフィルムにいったん取り込まれると、露骨な酸素攻撃に対しては比較的安全である。

#### 【0031】

本発明の共重縮合物中に存在してもよい添加剤には、熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、結晶化成核剤、発泡剤（フォームが必要な場合）、充填剤、生分解促進剤、分枝剤、連鎖延長剤などが含まれる。当業者に自明のとおり、そのような添加剤を含有させても本発明の精神に包含されるコポリマーが得られる。本発明のコポリマーは不透明用途、たとえば剛性不透明共重縮合物トレーなどに用いるのにも適する。これらは低濃度の結晶化成核剤（たとえばポリオレフィン）を含有するであろう。本発明のコポリマーは、コポリマーを発泡させてより低密度にする気泡構造体製造にも使用できる。これは容器の原価を低下させるのに役立つ。ある種の用途には、本発明の共重縮合物のブレンドが有用であろう。一般に本発明のコポリマーのブレンドは、他の重縮合物（特にポリアミド）とであろう。しかし特定の用途には、非混和性ブレンドですら適する。

#### 【0032】

本発明のコポリマーを重縮合法により製造するのが好ましいが、特定の条件下では付加重合または重縮合と付加重合の組み合わせによりコポリマーを製造しうることは、当業者に自明であろう。先に式IのR1および/または式IIのR2は少なくとも1つのオレフィン性不飽和部位を含みうると述べた。ポリアミド主鎖中にオレフィン性不飽和部位があると、付加重合法でポリオレフィンオリゴマー

セグメントをポリアミドに取り込ませうる条件が形成される。あるいはポリアミド主鎖中にオレフィン性不飽和部位があると、重縮合を行うことができる不飽和部分を付加型反応によりポリマー主鎖に結合させうる条件が形成される。無水マレイン酸およびアクリル酸は両方ともオレフィン性不飽和であり、不飽和部位で付加によりポリアミド主鎖に結合させ、他方の分子末端で重縮合部位を形成しうる部分の好例である。次いでこの時点で付加されたこれらの重縮合部位が式 I V、V および V I に示した種と縮合反応し、これによりポリオレフィンオリゴマーセグメントがポリアミドに付加される。式 I および I I の R 1 および R 2 が両方とも飽和であってもなお、ポリオレフィンオリゴマーセグメントを付加する他の可能な経路がある。飽和ポリアミド鎖を、たとえばポリアミド高分子の末端にある重縮合部位でポリアミドと反応しうる試薬（たとえば無水マレイン酸）と反応させることができる。ポリマーのこのような処理は当技術分野で周知であり、しばしば“マレエート化”と呼ばれる。無水マレイン酸が縮合によりポリアミドに結合すると（ポリアミド分子の主鎖に沿って、または末端に）、結合した無水マレイン酸はオレフィン性不飽和部位を形成し、これが付加反応によりオレフィン性オリゴマーに取り込まれる。これらの多様な方法のいずれかで形成されたポリオレフィンオリゴマーセグメントをもつコポリアミドは、本発明者らが十分に予想したものであり、本発明の範囲内にあるとみなされる。

#### 【0033】

本明細書に開示する包装用ポリアミドは当技術分野で周知である。一般にそれらは、1種または数種のジ酸種と1種または数種のジアミン種を重縮合条件下で、適切な重縮合触媒の存在下に重縮合させることにより製造される。ポリアミドを製造するためのそのような重縮合法も当技術分野で周知であり、それ自体は本発明の一部を構成しない。大部分のポリアミドが本発明により実現される利点を受けることができるが、特定のポリアミドが包装業界でより慣用され、したがって本発明に好ましいポリアミドである。これらの好ましいポリアミドには、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、それらの置換誘導体、およびそれらの混合物などのジ酸部分をもつものが含まれる。好ましいポリアミドのジアミン部分には、ヘキサメチレンジアミンを含めたポ

リメチレンジアミン、キシレンジアミン、ベンゼンジアミンなどの単核芳香族ジアミン、ナフタレンジアミンなどの多核芳香族ジアミン、それらの置換誘導体、およびそれらの混合物が含まれる。重縮合条件下で同じポリアミドを形成する、前記ジ酸およびジアミンの多様な誘導体を使用しうるのは、当業者に自明であろう。一般に本発明のコポリアミドのポリアミドセグメントは、前記ジ酸とジアミンの縮合により得られるポリアミドのセグメントからなるであろう。

#### 【0034】

前記のように反応性押出機内でのエステル交換／アミド交換により製造する場合、本発明の共重縮合物をまずペレット化し、次いでパッケージ、ボトルまたはフィルムに加工する。好ましいタイプのパッケージ壁、ボトル壁またはフィルム構造体は、図1に示すように3層態様を含む。ボトルまたはパッケージの壁24の外側は、改質されていない包装用ポリアミドの比較的厚い層26により形成され、パッケージ空洞または包装された材料と接触しないのでリサイクルポリアミドからなってもよい。パッケージ空洞を定めるボトルまたはパッケージ壁の内側22は、改質されていない包装用ポリアミドの比較的薄い層28により形成される。中間層30は本発明のコポリアミドから構成される。図1の態様は特別な押出装置を必要とするが、それでも下記の理由で好ましい：（1）それは空気からの酸素に対する良好な受動バリヤーとして作用する比較的厚い露出ポリアミド層をもつ構造体を形成する、（2）包装された材料と接触する内層も、消費財の包装に使用および許容される長い歴史をもつポリアミドである、（3）良好な受動バリヤー性をもつ非改質ポリアミドの2層間に本発明のコポリアミドを配置することにより、酸素捕そく性コポリマーが空気または酸素との直接接触から隔離され、それらの酸素捕そく能が非改質ポリアミド層を通過する酸素に対してのみ適用されるように保存される、（4）コポリアミドと非改質ポリアミドは類似のものであるので、同時押出しすると接着剤の結合層を用いる必要なしに互いに接着する。

#### 【0035】

前記の好ましい3層態様は、1層のコポリマーと2層の非改質ポリアミドを同時押出しすることにより、最も容易に達成される。コポリマーは非改質ポリアミ

ドと化学的にきわめて類似するので、3層は互いに均一に接着し、冷却するとモノリシック構造体を形成する。結合層接着剤は必要ない。しかしリサイクルが重要でない場合、接着性を改良し、バリアー性を改良し、原価を下げるなどのために、本発明の物品製造に際し追加の非ポリアミド層を取り込むことができる。同時押出し以外の方法、たとえば溶液による被覆または別個の層の熱融着により、この好ましい3層態様を達成することができる。同時押出し以外の方法はいずれも、下記の欠点をもつ可能性がある：(1) 酸素捕そく性コポリマーが空気または酸素に不都合に、および／または故意でなく暴露されることにより、捕そく能が低下する；(2) 追加加工工程。ボトル加工については、接着剤がポリアミドベースまたはポリアミド適合性でない場合、接着剤による3層結合は、リサイクル性の目的に反するであろう。フィルムおよびラップの製造については、まだボトルほどにはリサイクル性が重要でない。事実、フィルムについては、本明細書に開示するコポリマーの層をポリエチレンビニルアルコール層およびポリオレフィン層など、他の材料の層と組み合わせて使用することが望ましい可能性すらある。これらのコポリマーの迅速同時押出しがそれらにとって最も好ましい使用方法であろうが、他の使用方法も利用できる。たとえばフィルムまたはボトルの加工のためにコポリマーを他のポリアミドと濃縮物としてブレンドするか、またはたとえばエレクトロニクス部品包装における多層構造体の意味で内側ライナーまたは内層として使用できる。

#### 【0036】

広い態様において本発明は、少なくとも1層の包装材料、および少なくとも1層の本発明の能動酸素捕そく性コポリアミドを含み、コポリアミドが主としてポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む積層組成物を開示する。前記で用いる、主としてとは、コポリマーの少なくとも50重量%がポリアミドセグメントであることを意味する。一般にポリオレフィンオリゴマーセグメントは、コポリアミドの約0.5～約12重量%、好ましくはコポリアミドの約2.0～約8.0重量%、最も好ましくはコポリアミドの約2.0～約6.0重量%を構成する。包装材料の層は一般に熱可塑性包装材料である。好ましい熱可塑性のリストは、USA 21 CFR § 177



． 1010-177. 2910 (1997年4月1日改訂)にある。しかし、本発明のコポリアミドを缶またはガラスジャー／瓶の内側被覆の形で、ヘッドスペース酸素消費のための能動酸素捕そく材として用いてもよい。これらの用途においては、包装材料の層は金属またはガラスを含むであろう。包装材料の好ましい層はポリアミドを含み、特に好ましい層はコポリアミド中のポリアミドセグメントが由来するポリアミドである。他の好ましい包装材料層は、ポリエステル、特にボトリング用ポリエステル、たとえばUSA 21 CFR § 177. 1590 (1997年4月1日改訂)に挙げられたものである。さらにポリエステル層を含む積層構造体における本発明のコポリアミドの使用は、たとえばPETにより得られるものより高い受動ガスバリアー特性が必要な場合に特に好ましい。特にビールボトルは、酸素を遮断しかつヘッドスペース酸素を排除することができるだけでなく、ボトリングされたビールから二酸化炭素が逃散しないようにしなければならない。ポリアミドベース捕そく層は、ビールから二酸化炭素が逃散するのを減らすために、ポリエステルベース捕そく層より優れた受動バリアーを提供するであろう。

#### 【0037】

特定の用途に望ましい場合、これらのコポリマーの酸素捕そく性をさらにいっそう有効にする方法がある。たとえば製品加工工程で所望により酸化触媒をコポリマーに添加してもよい。これは酸素の取込みを助成するための別個の触媒添加であり、コポリマー形成で残っている酸化触媒があるとしても、それに追加するものである。コポリマーの重量に対し約10～2,000PPMで添加および使用した場合、そのような触媒の存在は酸素の取込み速度をしばしば著しく高める作用をする。好ましい触媒は多価遷移金属、たとえば鉄およびマンガンである。コバルトが特に好ましい。

#### 【0038】

本発明のコポリマーを他の酸素消費系と併用してもよい。たとえば、本発明の加工製品の酸素捕そく性を高めるための1態様は、加工製品に本発明のコポリマーと共に所望により光活性化剤（たとえば少量のベンゾフェノン）を含有させるものである。本発明のコポリマーのほか所望により光活性物質を含有する加工製

品（たとえばボトル）は、使用（すなわちボトル充填）または加工製品の搬出の前に、酸素取込みに対し光活性物質を活性化するのに十分な紫外線で照射される。

#### 【0039】

さらに異なる増強態様においては、包装材料を含む本発明コポリマーの使用と共にパッケージ空洞内に追加の酸素捕そく材を配置することを伴う。普通は、これら追加の酸素捕そく材はエレクトロニクス部品などの酸素感受性非消費財については特に、サッシェの形をとる。酸素感受性消費財については、精肉店で食肉または鳥肉の切身の下にしばしば用いるように、マットの形をとることができる。追加の酸素捕そく材をボトルキャップ層の形で配置してもよい。この手法の多くの態様において、用いる追加の酸素捕そく材は本発明のコポリアミドとは全く異なる系である。

#### 【0040】

さらに他の増強態様においては、本発明のコポリマーを単独で、または既知のガラス／金属容器被覆用ポリマーと共に、金属容器／缶の内側被覆として配置する。ガラス／金属容器自体が受動酸素バリアーであるので、いずれの場合も受動酸素バリアーと能動酸素バリアーの両方が存在する。いずれの場合も、本発明のコポリマーは熱硬化性樹脂または樹脂ブレンドを含むように調製され、これを容器内壁に吹付け被覆することができる。吹付け用樹脂は、少量の本発明コポリマーと缶の被覆に普通に用いられる熱硬化性樹脂をブレンドすることにより、最も容易に調製できる。最少量のコポリマーを吹付け用樹脂とブレンドしさえすればすむように、12重量％より高い割合のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むコポリマーを製造する必要があるかもしれない。能動酸素捕そく材を含むガラス／金属容器の利点は、それがヘッドスペース酸素を逃散させる機会を与えることである。食品の缶からヘッドスペース酸素を排除するための缶ライナーの使用は、消費者が製品から分離して廃棄しなければならないサッシェその他の物品の使用よりはるかに食欲をそそる。

#### 【0041】

既に幾つかの例に示したように、本発明のコポリマーを用いて加工したボトル

のリサイクル性は、本発明の重要な発明性である。さらに加工ボトルは、離層または解重合の必要なしに他のポリアミドボトルと共にリサイクルするのに適さなければならない。本発明の加工ボトル中に存在する材料を一見しただけで、リサイクル要件をいかに満たしているかが分かる。図1に好ましいボトル壁構造体の断面を示す。図1において、層26および28は好ましくは改質されていない包装用ポリアミドからなる。外面24は厚い方のポリアミド層（既にリサイクルされたポリアミドでもよい）により定められ、内面22（すなわちパッケージまたはボトルの空洞）は一般に未使用ポリアミドの薄い方の層28により定められる。中間層30は本発明の酸素捕そく性コポリアミドからなる。ほぼ半リットル容量の典型的なボトルについて、ボトルの酸素捕そく性ポリマー層はボトル全体の約5重量%を占める。残り95%は非改質ポリアミドである。コポリマーが約12%のポリオレフィンオリゴマーを含む比較的高い添加条件下ではコポリマー層はなお88重量%がポリアミド／ポリアミドセグメントであり、より好ましい割合のポリオレフィンオリゴマーセグメントを用いる場合は一般に96重量%がポリアミドである。これは、最終加工ボトルは少なくとも99.4重量%がポリアミド、一般に99.8重量%がポリアミドであることを意味する。本発明の加工ボトルを他のポリアミドボトルと共にリサイクルするのに適したものにするのは、この高いポリアミド重量%である。

#### 【0042】

本発明の酸素捕そく性コポリマーの主な用途は、先に本明細書に数例を示した包装用壁および包装用品への加工であろう。これらの加工品の主な用途には、腐敗しやすい食品および腐敗しやすい物品の包装が含まれる。本明細書に記載する包装を特に行いやすい、腐敗しやすい食品のリストには以下のものが含まれるが、これらに限定されない：酪農製品、たとえば牛乳、ヨーグルト、アイスクリームおよびチーズ、調理食品、たとえばシチューおよびスープ、食肉製品、たとえばホットドッグ、コールドカット、チキンおよびビーフジャーキー、一回分品目、たとえば調理済み食肉および調理済み添え料理、民族料理用品、たとえばパスタおよびスパゲッティソース、調味料、たとえばバーベキューソース、ケチャップ、マスタードおよびマヨネーズ、飲料、たとえば果汁、乾燥食品、たとえば乾

燥果実、乾燥野菜および朝食用シリアル、焼き物、たとえばパン、クラッカー、ペーストリー、クッキーおよびマフィン、スナック食品、たとえばキャンディー、ポテトチップスおよびチーズ入りスナック、スプレッド、たとえばピーナツバター、ピーナツバターとゼリーのコンビネーション、ジャムおよびゼリー、ならびに乾燥または生の香辛料。一般に本発明のコポリマーおよびそれから作成した包装材料は、食品、飲料そのほか、酸素の存在下で分解するあらゆるタイプの製品に用いる包装材料のバリエーション性を高めるのに使用できる。本質的に、本発明の能動コポリアミドを含む形で作成したパッケージは、酸素感受性製品の貯蔵寿命を延長させる作用をする。本発明のコポリアミドは、水または湿気の存在下または不存在下のいずれでも酸素捕そく能をもつので、食品以外の多様な物品の包装にも使用できる。

#### 系列NO. 1の実施例

##### コポリアミドの製造と特性

表1および2に示したコポリマーは、別途記載しない限りここに記載する方法で製造された。製造は、長さ対直径45:1の完全かみ合いスクリュウ付きウェルナー・アンド・フライデラーZSK-30同時回転二軸スクリュウ押出機内で行われた。ZSK-30押出機はKTRON減量ペレット供給装置も備えていた。用いた無定形ポリアミドはアモデル(AMODEL、登録商標)2010またはザイテル(ZYTEL、登録商標)330樹脂ペレットであり、これらをまず乾燥オーブン内、125℃で一夜乾燥させた。アモデル2010は、ジ酸誘導体部分として約40モル%のテレフタル酸および約60モル%のイソフタル酸、ジアミン部分として100モル%のヘキサメチレンジアミン(HMDA)を含むポリフタルアミドである。ザイテル330は、ジ酸誘導体部分として約30モル%のテレフタル酸および約70モル%のイソフタル酸、ジアミン部分として100モル%のヘキサメチレンジアミン(HMDA)を含むポリフタルアミドである。

#### 【0043】

これらの乾燥ポリアミドペレットを、押出機の供給セクションへ減量ペレット供給装置を介して窒素ガスブランケット下で導入した。ヒドロキシ末端基付きポリブタジエン(PBD)オリゴマーを粘稠液容器内に窒素ガス圧力下で保持し、

ここから押出機の注入口を通してポリアミド溶融物へ、容量形ポンプにより別個に搬送した。用いたオリゴマーは、分子量約1230のPBDジオール(R20LM、エルフ・アトケムから入手できる)であった。ポリアミドセグメント約96重量%およびPBDセグメント約4重量%のコポリアミドを得るために、ポリアミド供給速度を14.81b/時に設定し、一方PBDを約0.0621b/時の速度で送入した。押出し滞留時間は約3~4分であり、反応性押出しの温度プロファイルは280~300℃に維持された。反応により発生した揮発性成分を真空ポンプで除去した。コポリマー押出し品をサンドビック(Sandvik)金属ベルト上で急冷し、ペレット化した。最終ペレットを耐湿耐ガス性アルニウム箔バッグに包装した。コポリマーを酸素汚染から保護するために、貯蔵バッグのブレフッシングを含めて、押出しラインプロセス全体を窒素ガスでブラケット保護した。この試験のコポリアミドがエステル交換触媒の不存在下で製造されたことに注目すべきである。所望により、押出機混合物に対し約50~300PPMのエステル交換用遷移金属触媒を押出機混合物中に用いてもよい。

#### 【0044】

上記に従って製造した反応性押出し樹脂を、酸素吸収性、熱的特性、インヘレント粘度、分子量分布、機械的特性および動的機械的特性について評価した。得られたデータのうち若干を表1にまとめる。コポリアミド中のポリオレフィンオリゴマー(POO)セグメントのみを染色する四酸化オスミウムで、若干のペレットを処理した。四酸化オスミウム染色した製品ペレットの薄片の透過型電子顕微鏡写真も得た。これは約15NM以下のサイズ範囲に集合したPOO直径セグメントを示した。これらの結果は、下記の点で反応性コポリエステルポリアミド体の形成と一致する：(1)押出し樹脂のIV(インヘレント粘度)が出発原料より高かった、(2)コポリマーの $T_{cg}$ (ガラス転移温度)がわずかに低かった、(3)POO直径セグメントのサイズ。

#### 【0045】

表1の樹脂117-2Bは、117-1Aと117-2の50-50重量%ブレンドを用いて製造された。 $T_{cg}$ は示差走査熱量測定により測定された。IVはASTM D2857の方法によりフェノール-TCE溶剤中、25℃で測定

され、 $\text{dl/g}$ の単位で示される。 $M_n$ および $M_w$ は、ショデックス (Shodex) A-80MSカラム、および溶剤としてナトリウムトリアシテート緩衝剤を含むヘキサフルオロイソプロパノールを用いて測定された。アイゾット衝撃強さはASTM D256の方法により測定され、 $\text{ft-lb/in}$  (ノッチ) の単位で示される。

【0046】

【表1】

表1

樹脂と試験ID⇒ 特性 ↓	純アモデル ID # 117-1A	アモデル 4WT % PBO ID # 117-2	アモデル 2WT % PBO ID # 117-2B	純ザイテル NEAT ID # 119-1	ザイテル 4WT % PBO ID # 119-2
ガラス転移温度 ( $T_g$ ), °C	107.7	121.2		118	122
固有粘度 (IV)	0.85	1.04		0.72	0.78
分子量 ( $M_n$ ) ( $\times 10^{-3}$ )	17.8	20.9		15.9	17.3
分子量 ( $M_w$ ) ( $\times 10^{-3}$ )	59.3	91.1		42.2	50.6
$M_w/M_n$	3.33	4.36		2.66	2.94
アイゾット衝撃強さ	2.14		2.11	1.35	1.79

【0047】

#### コポリアミドの酸素捕そく一系列1

サンプリング隔膜付き500mlボールジャーにペレット25gを装入することにより、系列1製造の樹脂を酸素取込みについて評価した。試料を60℃のオープンに貯蔵し、定期的間隔で2ccのガスアリコートを取り出すことにより、モコン (Moccon) HS750酸素分析計でジャーの酸素含量を監視した。得られたデータを表2に示し、図2にグラフで表す。図2および表2の樹脂ID番号の前にある数字配列“19440”はプロジェクトの内部対照番号であり、結果を解釈する際には無視すべきである。これらのデータから、本発明のコポリアミドが実質的な酸素捕そく能をもつことは容易に理解される。したがって、類似のポリエステル構造体と比較して本来既に優れた受動酸素バリアー特性をもつポリアミドベース材料に能動酸素捕そく能が付加されたという点で、本発明の主な目的は達成された。

【0048】

【表2】

表2

樹脂と試験ID 日数	純アモデル ID # 117-1A	アモデル 4WT % PBD ID # 117-2	純ザイテル NEAT ID # 119-1	ザイテル 4WT % PBD ID # 119-2	PET 4WT % PBD ID # 120-1
0	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
2	20.9	20.6	20.8	20.5	19.3
5	20.8	20.3	20.7	18.5	16.7
7	20.8	20.1	20.6	17.5	15.5
14	20.7	19.1	20.5	15.2	12.7
21	20.5	17.4	20.3	13.6	10.9
28	20.5	16.3	20.3	12.5	9.8

【0049】

表2の2～7列および2～6欄の数値は、500mlのボールジャー内に25gの試料と共にトラップされている空気試料中に残留する酸素の%を示す。樹脂ID#120-1は米国特許出願第08/717,370号に開示される酸素捕そく性樹脂であり、対照試料の非改質アモデル（登録商標）およびザイテル（登録商標）と共に、比較のために含める。表2の試験がコポリマーによる酸素との反応および取込みのための促進剤／触媒としてのコバルトその他の遷移金属の不存在下で行われた点を強調すべきである。実際には、本発明のコポリアミドは一般に約10～2,000PPM（コポリマーの重量に対し）の遷移金属触媒の存在下に配置される。遷移金属触媒は一般に包装用品の加工中にコポリマーに添加される。コバルトが好ましい触媒であり、特に好ましいのはカルボン酸コバルトの形で添加されるコバルトであり、きわめて好ましいのはオクタン酸コバルトである。

#### 系列NO. 2の実施例

##### コポリアミドの製造と特性

押出機内で、ポリアミドとして、したがってコポリアミド中のポリアミドセグメント源としてMXD-6を用いて、第2系列のコポリマーを製造した。MXD-6はポリ（m-キシレンアジパミド）であり、先に本明細書に記載した。系列2の製造は、アモデル（登録商標）またはザイテル（登録商標）の代わりにMX

D-6を用いた以外は系列1のものと同一である。系列2のMXD-6コポリマーをEDI 6インチスロットダイから2本ロール冷却スタック上へ押出し、次いで定張力巻取機にフィルムとして回収した。回収後、試料をヒートシール性箔バッグに入れた。バッグを窒素ガスでパージし、シールした。ポリマー供給速度、スクリー速度、押出機温度、真空度および滞留時間は、MXD-6コポリアミドフィルムが安定に押出されるように調節された。表3に系列1および2の樹脂に用いた押出しプロセスデータを示す。純MXD-6フィルムをID#157-1と表示し、4重量%PBDとのコポリマーMXD-6をID#158-1と表示した。

#### コポリアミド酸素捕そくー系列2

サンプリング隔膜付き500mlボールジャーにフィルム10g(系列1のペレット25gの代わりに)を装入することにより、系列2製造の樹脂を酸素取込みについて評価した。試料を60℃のオープンに貯蔵し、定期的間隔で2ccのガスアリコートを取り出すことにより、モコンHS750酸素分析計でジャーの酸素含量を監視した。得られたデータを同様に系列1の樹脂のデータと共に図2にグラフで表す。図2から、酸素取込みに関して10gのフィルム状コポリアミドが25gのペレット状コポリアミドとほぼ同じ有効性をもつことが分かる。直接比較を困難にする幾つかの競合する因子がある。フィルム試料はペレット試料と比較して捕そく材に提示される酸素に、より接近しやすい。ポリアミドはポリアミドより良好な受動酸素バリアーであり、コポリエステル中よりコポリアミド中の捕そく部分に酸素が到達する方が困難である。実際には、コポリアミドフィルムも約10~2,000PPM(コポリマーの重量に対し)の遷移金属触媒の存在下に配置される。遷移金属触媒は一般に包装用品の加工中にコポリマーに添加される。前記のようにコバルトが好ましい触媒であり、特に好ましいのはカルボン酸コバルトの形で添加されるコバルトであり、きわめて好ましいのはオクタン酸コバルトである。

【0050】

【表3】





ある。しかし、この基本形態の変更が可能であり、これらを本発明の範囲に含まれるとみなすべきであることは、当業者に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】

好ましい酸素捕そく性ボトルおよびフィルム構造体の断面図である。

【図2】

本発明の一組の樹脂の酸素捕そく性を各種の対照樹脂と対比して示すグラフである。

【図1】

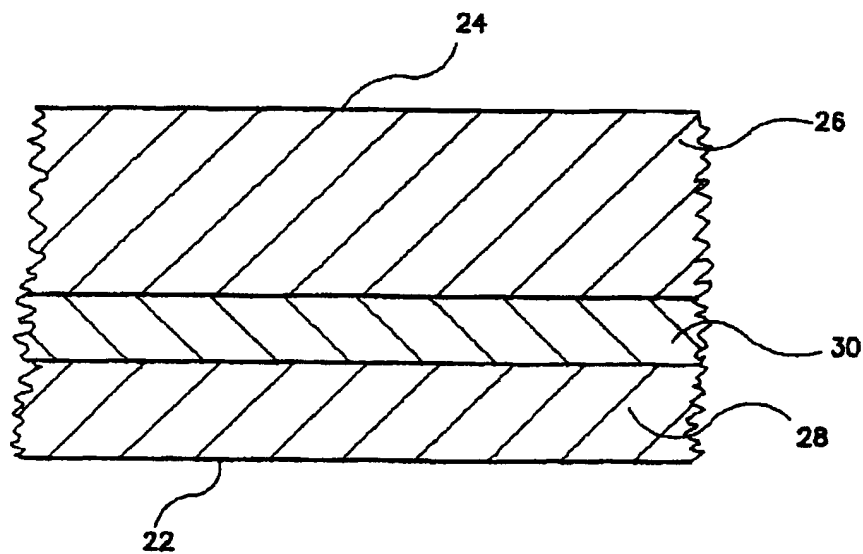
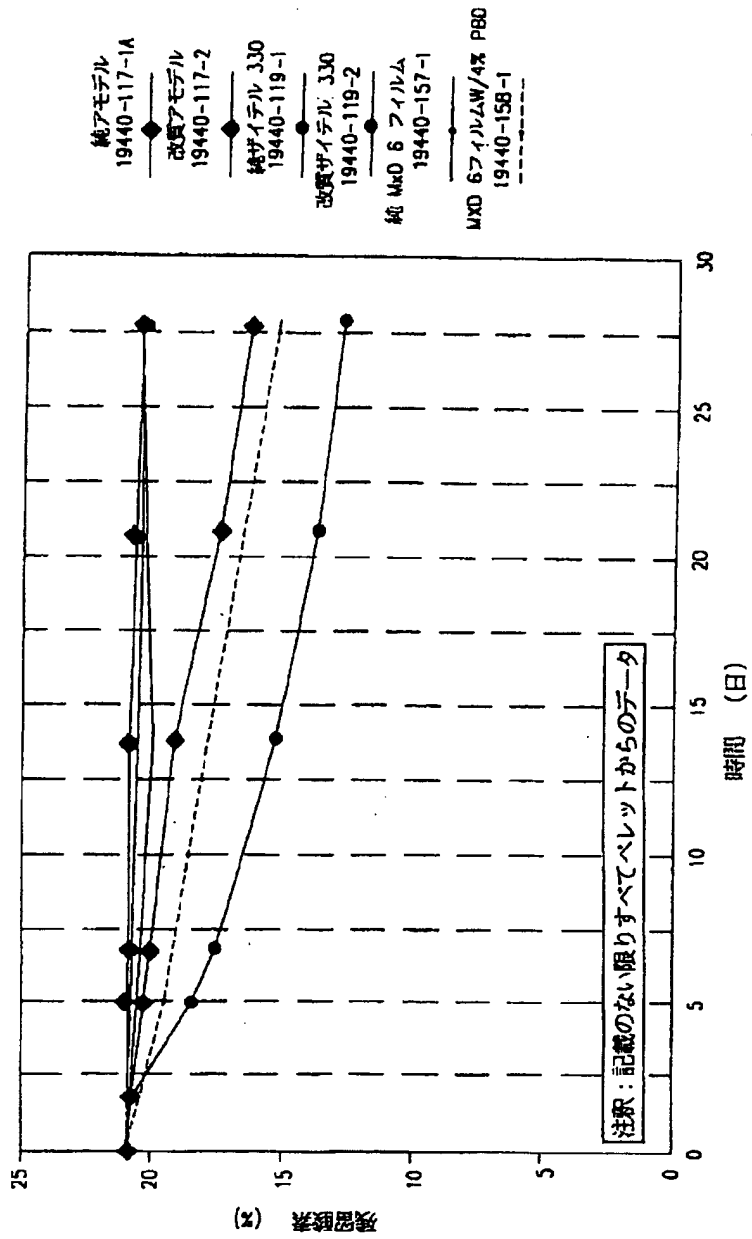


FIG. 1

【図 2】



【FIG. 2】

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月20日(2000.4.20)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 包装材料の層、ならびに主としてポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含む能動酸素捕そく性コポリアミドの層を含み；コポリアミドがそのガラス転移温度より低い温度で固体として存在し、コポリアミドが、0℃～60℃の範囲の温度でその固体状態において酸素を捕そくすることができる、酸素バリアー積層組成物。

【請求項2】 包装材料が熱可塑性樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項3】 包装材料がポリエステル樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項4】 包装材料がポリアミド樹脂である、請求項1記載の積層組成物。

【請求項5】 コポリアミドのポリアミドセグメントがポリアミド包装材料に由来する、請求項4記載の積層組成物。

【請求項6】 ポリオレフィンオリゴマーセグメントがコポリマーの0.5～12重量%を構成する、請求項1記載の積層組成物。

【請求項7】 ポリオレフィンオリゴマーが、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル)1-ペンテン、ポリブタジエンおよびその混合物よりなる群から選択される、請求項1記載の積層組成物。

【請求項8】 ポリオレフィンオリゴマーが1000～3000の分子量を有する、請求項1記載の積層組成物。

【請求項9】 パッケージ壁内に配置された請求項1記載の積層組成物を含むパッケージ壁を含む、包装用品。

【請求項10】 パッケージ壁内に配置された請求項1記載の積層組成物を含むパッケージ壁を含む適切な包装用品内に酸素感受性物質を包装することを含む、酸素感受性物質の有効保存寿命を延長する方法。

【請求項11】 (A) 主としてポリアミドセグメントおよび能動酸素捕そく量のポリオレフィンオリゴマーセグメントを含むコポリアミド、ならびに (B) コポリアミドの重量に対し10～2000PPMの範囲で存在する遷移金属触媒を含み；コポリアミドが周囲温度で固体状態において酸素を捕そくすることができる、酸素捕そく性組成物。

【請求項12】 遷移金属触媒がコバルトである、請求項11記載の酸素捕そく性組成物。

【請求項13】 コバルト源がオクタン酸コバルトである、請求項12記載の酸素捕そく性組成物。

【請求項14】 さらに光活性材料を含み、これが照射により十分に活性化された後、コポリアミドの酸素捕そく性を高める、請求項11記載の酸素捕そく性組成物。

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月15日(2000.12.15)

【手続補正1】

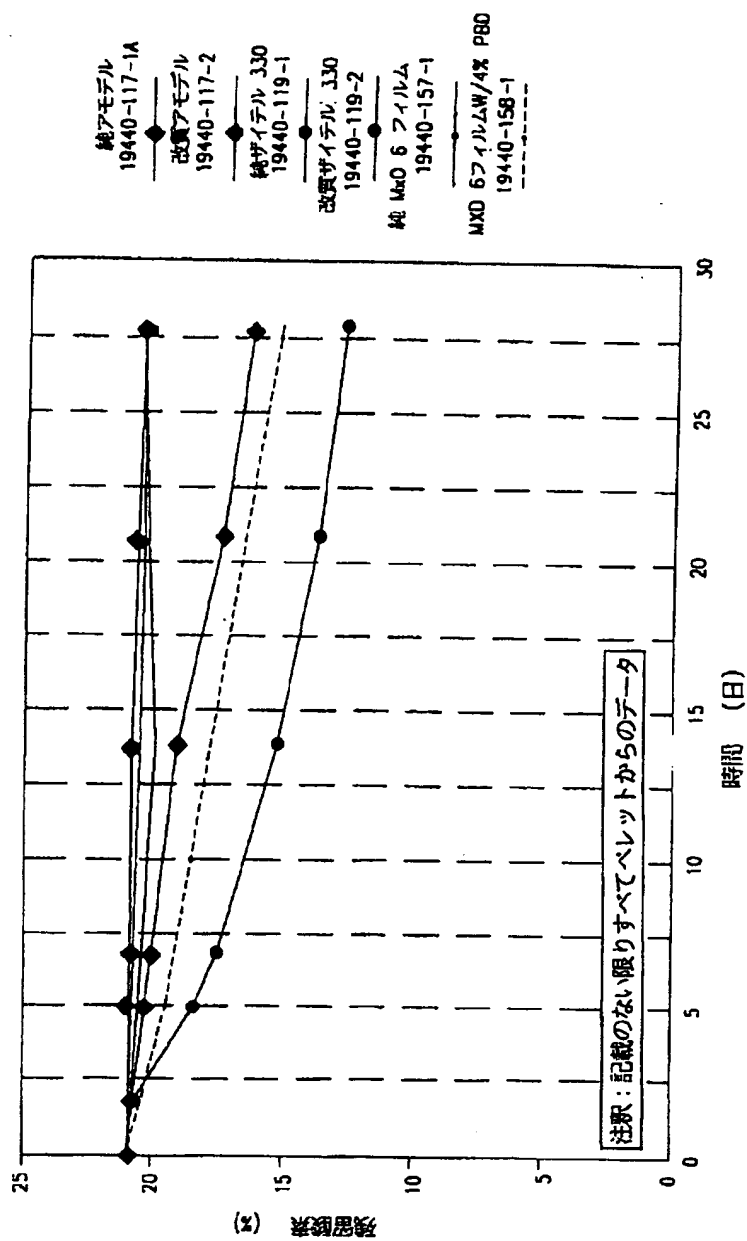
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 98/02991

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: B65D 81/26, C08L 77/00, C08G 69/02, C08K 5/098  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: B65D, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0507207 A2 (W.R. GRACE & CO.-CONN.), 7 October 1992 (07.10.92), page 3, line 3 - line 31, abstract	1-14
	--	
A	EP 0301719 A1 (MB GROUP PLC), 1 February 1989 (01.02.89), abstract	1-14
	--	
A	US 5350622 A (DREW V. SPEER ET AL), 27 Sept 1994 (27.09.94), column 1, line 26 - line 59, claim 1	1-14
	--	
A	WO 9117925 A1 (PLM AB), 28 November 1991 (28.11.91), page 2, line 33 - page 3, line 12; page 4, line 10 - line 16, abstract	1-14
	--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "B" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art

\* "E" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1998

Date of mailing of the international search report

06.07.98

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel.: (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

MONIKA BOHLIN



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 98/02991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	File WPI, Derwent accession no. 94-330818, Plastmassy Res Prodn Assoc: "Prodn. of block copolymers of polyamide and polybutadiene process includes polycondensation of lactam and oligo butadiene with polyamido-additive;" & SU,A1,1628491, 930623, DW9441  --	1-14
A	WO 9608371 A1 (CHEVRON CHEMICAL COMPANY), 21 March 1996 (21.03.96), abstract, claims  -- -----	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

29/04/98

International application No.

PCT/US 98/02991

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0507207 A2	07/10/92	AU 657728 B	23/03/95
		AU 1141092 A	08/10/92
		CA 2062083 A	03/10/92
		CS 9201000 A	14/10/92
		FI 921425 A	03/10/92
		HU 67219 A	28/03/95
		IL 101161 A	14/05/96
		JP 5115776 A	14/05/93
		MX 9201379 A	01/10/92
		NZ 241802 A	22/12/94
		PL 171849 B	30/06/97
		PL 172483 B	30/09/97
		RU 2092513 C	10/10/97
		US 5346644 A	13/09/94
		US 5350622 A	27/09/94
		US 5529833 A	25/06/96
		US 5700554 A	23/12/97
		ZA 9201914 A	16/09/93
EP 0301719 A1	01/02/89	AU 611181 B	06/06/91
		AU 1987888 A	01/03/89
		CA 1335912 A	13/06/95
		DK 143689 A	26/05/89
		FI 891396 A	23/03/89
		GB 2207439 A,B	01/02/89
		HK 34895 A	24/03/95
		IE 60650 B	10/08/94
		JP 2500846 T	22/03/90
		MX 171000 B	24/09/93
		NO 300423 B	26/05/97
		SG 12195 A,G	16/06/95
		US 5021515 A	04/06/91
		US 5639815 A	17/06/97
		WO 8901012 A	09/02/89
		AU 618341 B	19/12/91
		AU 3344889 A	05/10/89
		CA 1324329 A	16/11/93
		DK 565389 A	10/11/89
		EP 0335520 A	04/10/89
		FI 895189 D	00/00/00
		GB 2216462 A,B	11/10/89
		JP 3503153 T	18/07/91
		KR 9608290 B	24/06/96
		NO 176023 B,C	10/10/94
		US 5049624 A	17/09/91
		WO 8908557 A	21/09/89

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

29/04/98

International application No.

PCT/US 98/02991

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5350622 A	27/09/94	US 5529833 A	25/06/96
		AU 657728 B	23/03/95
		AU 1141092 A	08/10/92
		CA 2062083 A	03/10/92
		CS 9201000 A	14/10/92
		EP 0507207 A	07/10/92
		FI 921425 A	03/10/92
		HU 67219 A	28/03/95
		IL 101161 A	14/05/96
		JP 5115776 A	14/05/93
		MX 9201379 A	01/10/92
		NZ 241802 A	22/12/94
		PL 171849 B	30/06/97
		PL 172483 B	30/09/97
		RU 2092513 C	10/10/97
		US 5346644 A	13/09/94
		US 5700554 A	23/12/97
		ZA 9201914 A	16/09/93
WO 9117925 A1	28/11/91	AT 116237 T	15/01/95
		AU 7888591 A	10/12/91
		CA 2082646 A	12/11/91
		DE 69106355 D,T	04/05/95
		EP 0527903 A,B	24/02/93
		ES 2065688 T	16/02/95
		FI 925085 A	09/11/92
		SE 466149 B,C	07/01/92
		SE 9001706 A	12/11/91
WO 9608371 A1	21/03/96	AU 3676495 A	29/03/96
		CA 2199366 A	21/03/96
		EP 0781200 A	02/07/97

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 K 5/098		C 08 K 5/098	4 J 0 0 2
C 08 L 77/00		C 08 L 77/00	

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ワッス、レイモンド・ヴィ  
 アメリカ合衆国イリノイ州60137, グレン・エリーソン, アイアンウッド・ドライブ  
 3 サウス 268

Fターム(参考) 3E067 AB01 BA03A BA07A BA10A  
BA17A BB14A BB16A BB22A  
BB25A CA06 EE32 GB13  
GD01  
3E086 AD04 AD05 AD06 BA04 BA15  
BA35 BB05 CA01  
4F071 AA14X AA54 AA54X AA75  
AA81 AB06 AB08 AF08 AH04  
BA01 BB06 BC01  
4F100 AB15B AB15H AB40B AB40H  
AH08B AH08H AK01A AK03B  
AK07B AK08B AK29B AK41A  
AK46A AK46B AK47 AK48  
AL01B AL05B BA02 CA30B  
GB16 JA05B JA07B JB16A  
JD03 JD14B JL08B JL08H  
JL16 YY00B  
4J001 DA01 DA03 DB05 DB10 DC03  
EB08 EB35 EB36 EB37 EB46  
EB73 EC08 EC43 EC82 ED62  
EE27E FA01 FB03 FB05  
FC03 FC05 FD01 GA12 GE15  
JA12 JA13 JB29  
4J002 AC031 BB001 BB121 BB171  
CL001 DA066 DA086 FD206  
GG00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**